



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 A23L 1/03, 1/314, 1/325, 1/48</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/17126</p> <p>(43) 国際公開日 1998年4月30日(30.04.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03767</p> <p>(22) 国際出願日 1997年10月17日(17.10.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/277919 1996年10月21日(21.10.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鎌田悦雄(KAMADA, Etsuo)[JP/JP] 〒882 宮崎県延岡市稲葉崎町2-4 Miyazaki, (JP) 持原延吉(MOCHIHARA, Nobuyoshi)[JP/JP] 〒882 宮崎県延岡市石田町3627 Miyazaki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: <b>STABILIZER FOR MEAT PRODUCTS AND MEAT PRODUCT COMPOSITION</b></p> <p>(54)発明の名称 肉製品用安定剤及び肉製品組成物</p> <p>(57) Abstract A stabilizer for foods or a stabilizer for meat products which is effective in preventing water separation and improving water retention, yield, sense of taste, cloudiness and the like in foods, particularly meat products made using livestock meat, fish meat and the like, characterized by comprising a composite which comprises 10 to 90 % by weight of a microcrystalline cellulose and 10 to 90 % by weight of a gelling agent and which, when dispersed in water, provides an average microcrystalline cellulose particle diameter of not more than 20 µm and a fraction of particles having a diameter of not less than 10 µm of not more than 70 %. The incorporation of the stabilizer for meat products can provide a meat product composition which can prevent water separation and is improved in water retention, yield, sense of taste, cloudiness and other properties.</p>		

(57) 要約

微細セルロース10～90重量%、ゲル化剤10～90重量%からなる複合体であって、該複合体を水中で分散したとき、微細セルロースの平均粒径が20 $\mu$ m以下で、10 $\mu$ m以上の留分が70%以下であることを特徴とする、食品、特に畜肉魚肉等を用いた肉製品において、離水防止、保水性向上、歩留まり向上、食感向上、白濁性向上等に効果のある食品用安定剤または肉製品用安定剤であり、該肉製品用安定剤を含有することで、離水防止、保水性向上、歩留まり向上、食感向上、白濁性向上等が達成された肉製品組成物となる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FR	フランス	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SD	スーダン
AT	オーストリア	DE	ドイツ	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	EH	西サハラ	MD	モルドバ	JM	ジャマイカ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バハマ	GN	ギニア	ML	マリ	TR	トルコ
BF	ブルキナファソ	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GU	グアム	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	DE	ドイツ	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
BS	バハマ	EE	エストニア	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
BT	ブータン	ES	スペイン	NZ	ニュージーランド	UY	ウルグアイ
BZ	ベリーズ	FI	フィンランド	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CA	カナダ	IL	イスラエル	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CC	ココス (キリング) 諸島	IN	インド	PT	ポルトガル		
CD	コンゴ民主共和国	IR	イラン	RO	ルーマニア		
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	RU	ロシア		
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	SE	スウェーデン		
CH	スイス	JP	日本	SG	シンガポール		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	SI	スロベニア		
CM	カメルーン	KR	韓国	SK	スロバキア		
CN	中国	KG	キルギス	SL	シエラレオネ		
CO	コロンビア	KK	カザフスタン				
CR	コスタリカ	LV	ラトヴィア				
CU	キューバ	LL	リベリア				
CY	キプロス	LS	レソト				
CZ	チェコ						
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						
EE	エストニア						
ES	スペイン						

## 明 細 書

## 肉製品用安定剤及び肉製品組成物

## 技 術 分 野

本発明は、食品、中でも畜肉、魚肉等の離水防止、保水性向上、結着性向上、こし付与、懸濁安定性向上、白濁性向上、増量などの目的で使用される肉製品用安定剤及び該安定剤を含有する肉製品組成物に関する。

## 背 景 技 術

畜肉、魚肉等の肉製品において、特開平5-260927号公報、特開平4-40849号公報に示されるように、離水防止、保水性向上、結着性向上、こし付与、増量などの目的でカラギーナン、カードラン等の天然ガム類が配合されることが多い。しかし、天然ガム類を使用する場合、それらの効果を出そうとすると、粘性が高いため、食感が重くなる傾向があり、好ましくなかった。

また、食肉加工製品の食感向上、歩留まり向上、白濁性向上等を目的として、特開平6-343423号公報、特開平8-51956号公報に記載されるように、セルロース類や微細セルロースが配合される場合もある。しかし、セルロース類や微細セルロースを単独で使用する場合、離水防止、保水性向上の効果は充分ではなかった。

特公昭57-14771号公報には、微結晶セルロースとカラギーナン及びマルチデキストリンを複合化してなる食品用安定剤についての記載がある。一般に原藻の種類等により、カラギーナンは3種類に分かれる。1つは、水易溶性であってゲル化しないラムダ型カラギーナン、残りの2つは熱水に可溶でゲル化性のあるカッパ型カラギーナン及びヨータ型カラギーナン、とそれらの性質は大きく異なる。該特許では、カラギーナンと記載されているのみであるが、該特許に適するガム類として、膨潤力が大きいもしくは水に対する溶解が早いことと記載されているため、ラムダ型カラギーナンを使用したものと推定される。

本発明は、食品、特に畜肉魚肉等を用いた肉製品において、離水防止、保水性

向上、歩留まり向上、食感向上、白濁性向上等に効果のある肉製品用安定剤を提供することを目的とする。また、該肉製品用安定剤を含有することで、離水防止、保水性向上、歩留まり向上、食感向上、白濁性向上等が達成された肉製品組成物を提供することを目的とする。

## 発 明 の 開 示

本発明者らは、特定の微細化セルロースとゲル化剤からなる複合体が、食品において、微細化セルロースあるいはゲル化剤を単独で使用したときと比較し、離水防止、保水性向上、歩留まり向上、食感向上、白濁性向上等の面で極めて優れた相乗効果を示すことを発見し、本発明をなすに至った。特に、複合体が、肉製品において肉製品用安定剤として使用されるとき、その相乗効果は顕著である。肉製品の中でも特に、畜肉製品において本発明の効果は顕著である。

即ち、本発明は下記の通りである。

1) 微細セルロース10～90重量%、ゲル化剤10～90重量%からなる複合体であって、該複合体を水中で分散したとき、微細セルロースの平均粒径が20 $\mu$ m以下で、10 $\mu$ m以上の留分が70%以下であることを特徴とする食品用安定剤。

2) ゲル化剤がカッパ型カラギーナン、及び／またはヨータ型カラギーナン、及び／または半精製カラギーナンであることを特徴とする上記1)に記載の食品用安定剤。

3) 微細セルロース10～90重量%、ゲル化剤10～90重量%からなる複合体であって、該複合体を水中で分散したとき、微細セルロースの平均粒径が20 $\mu$ m以下で、10 $\mu$ m以上の留分が70%以下であることを特徴とする肉製品用安定剤。

4) ゲル化剤がカッパ型カラギーナン、及び／またはヨータ型カラギーナン、及び／または半精製カラギーナンであることを特徴とする上記3)に記載の肉製品用安定剤。

5) 上記3) 或いは上記4) に記載の肉製品用安定剤を含有することを特徴とする肉製品組成物。

以下、本発明につき詳しく説明する。

本発明で言う肉製品組成物とは、牛肉、豚肉、羊肉、鶏肉等のハム類、ソーセージ類、サラミ類、焼き肉類、コンビーフ類、缶詰類、ジャーキー類、ハンバーグ類、メンチカツ類、ミートボール類、餃子類、シュウマイ類、大和煮等の畜肉製品や、ちくわ、かまぼこ、パテ、ソーセージ、シーチキン、煮こごりなどの魚肉製品である。この畜肉製品、魚肉製品を使用した食品、またはペット用食品も含まれる。

本発明において、微細セルロースは、複合体を水中で適度に攪拌して分散させたときの平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下である。このときの粒度分布における $10\mu\text{m}$ 以上の留分は $70\%$ 以下である。平均粒径が $20\mu\text{m}$ を超えるか、あるいは $10\mu\text{m}$ 以上の留分が $70\%$ を超えると、白濁化効果が弱まるとともに、喫食した場合、口中でザラツキ感が感じられる。好ましくは平均粒径が $12\mu\text{m}$ 以下であって、 $10\mu\text{m}$ 以上の留分が $60\%$ 以下である。さらに好ましくは平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下であって、 $10\mu\text{m}$ 以上の留分が $40\%$ 以下である。ザラツキ感を考えた場合、特に好ましくは平均粒径が $4\mu\text{m}$ 以下であって、 $10\mu\text{m}$ 以上の留分が $10\%$ 以下である。平均粒径が小さいほどザラツキ感は改良される傾向にあるが、その下限は、磨砕、粉碎の技術および装置により自ずから限度があり、現在のところは通常 $0.05\mu\text{m}$ 程度と考えられる。また、平均粒径の下限に関しては、平均粒径が小さくなりすぎると、白濁性等が不足する場合があるため、平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。さらに好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以上である。

ゲル化剤とは、食品に用いられると、単独あるいは組み合わせによりゲル化する性質を持った熱水等に可溶な天然ガム等である。具体的に例示すると、カッパ型カラギーナン、ヨータ型カラギーナン、半精製カラギーナン、寒天、ファースセララン、グルコマンナン、ジェランガム、ゼラチン、カードラン、ペクチン、大豆蛋白、アルギン酸及びそれらの塩、キサンタンガム／ローカストビーンガム、アゾトバクタービネランジーガムなどが挙げられる。これらを1種、あるいは2種以上組み合わせて用いる。カルシウム塩などの塩類を添加することで、ゲル強度を調整するのは自由である。好ましくは、カッパ型カラギーナン、ヨータ型カ

ラギーナン、半精製カラギーナン、寒天、ファーセララン、グルコマンナン、ジェランガム、ゼラチン、カードランである。特に好ましくは、カップ型カラギーナン、ヨータ型カラギーナン、半精製カラギーナンである。

カップ型カラギーナン、ヨータ型カラギーナンは、紅藻類をアルカリで抽出、精製後、ゲル濾過法或いはアルコール沈澱法などで回収し、乾燥粉碎することにより得られるものであり、水或いはミルク中でゲル化する性質を持った精製カラギーナンの品種である。

また、半精製カラギーナンは、紅藻類をアルカリ浸漬させ、抽出操作をすることなく、洗浄、乾燥、粉碎して得られるカラギーナンであり、Compendium of food additive specifications. Addendum 3(1995)で、PROCESSED EUCHEUMA SEAWEEDの名称で記載されているものである。水或いはミルク中などでゲル化する性質を持ったゲル化剤の一種である。本発明における半精製カラギーナンは主要成分として、カップ型カラギーナン或いはヨータ型カラギーナンを含有するものであるが、その製造法に起因して、酸不溶性物質等の成分を一般にカラギーナンと呼ばれる精製カラギーナンより多く含有する。本発明で言う半精製カラギーナンには、ラムダ型カラギーナンを主成分とするものは含まない。

微細セルロースとゲル化剤の組成比率であるが、微細セルロースが10～90重量%、ゲル化剤が10～90重量%が好ましい。微細セルロースが10重量%未満では、白濁性向上、食感向上効果が十分ではない。微細セルロースが90重量%を超えると、ジューシーな食感が無くなり、もさもさした食感になり好ましくない。また、ゲル化剤が10重量%未満では、離水防止、保水性向上効果が発揮されない。ゲル化剤が90重量%を超えると、粘着感が出てきて食感の点で十分ではない。より好ましくは、微細セルロースが20～75重量%、ゲル化剤が25～80重量%である。特に好ましくは、微細セルロースが20～60重量%、ゲル化剤が40～80重量%である。

微細セルロースとゲル化剤以外に、単糖類、オリゴ糖類、糖アルコール類、澱粉類、可溶性澱粉、澱粉加水分解物、油脂類、蛋白類、食塩、各種リン酸塩等の塩類、乳化剤、増粘安定剤、酸味料、香料、色素など食品に使用できる成分を適宜配合することは自由である。特に、ゲル物性を調整する場合は、カリウム塩、

カルシウム塩等の塩類を併用すると有効である。

また、白濁性向上のためには、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の無機カルシウム類、あるいは骨焼成カルシウム、卵殻カルシウム等の天然カルシウム類等の水不溶性カルシウム類、酸化チタン等を必要に応じて添加することは効果がある。なおこれらの成分は、複合体製造時に添加しても良いし、複合体製造後に添加しても構わない。

水不溶性カルシウム類あるいは酸化チタンは、肉製品に使用したときのザラツキ感、白濁性等を考慮すると、それらを単独で測定した場合の平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、 $20\mu\text{m}$ 以下である。特に好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以下である。

水不溶性カルシウム類あるいは酸化チタンを配合する場合、複合体を分散させて平均粒径を測定すると、微細セルロースと水不溶性カルシウム類あるいは酸化チタンの両者の平均粒径を検出することとなるが、それらの平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下で、 $10\mu\text{m}$ 以上の留分が $70\%$ 以下であれば良い。好ましくは平均粒径が $12\mu\text{m}$ 以下であって、 $10\mu\text{m}$ 以上の留分が $60\%$ 以下である。さらに好ましくは平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下であって、 $10\mu\text{m}$ 以上の留分が $40\%$ 以下である。ザラツキ感を考えた場合、特に好ましくは平均粒径が $4\mu\text{m}$ 以下であって、 $10\mu\text{m}$ 以上の留分が $10\%$ 以下である。また、白濁性等を考慮した場合の平均粒径の下限に関しては、平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。さらに好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以上である。

白濁性を向上させる目的での水不溶性カルシウム類あるいは酸化チタンの配合量は、微細セルロース及びゲル化剤 $100$ 重量部に対して、 $1\sim30$ 重量部程度が好ましい。 $30$ 重量部を超えると、ザラツキ感を感じたり、味の面で苦みなど違和感を感じる傾向となる。 $1$ 重量部未満では、白濁性はほとんど変化ない。特に好ましくは $3\sim20$ 重量部程度である。

本発明における微細セルロースとゲル化剤からなる複合体は、微細セルロースとゲル化剤を単に粉末状態のまま混合したものではなく、微細セルロースとゲル化剤とを水分を含有する状態、つまり、スラリー状、ペースト状、ゲル状、ケーキ状で混合した後、乾燥して得られるものである。水分のある状態で混合するこ

とによって、微細セルロース粒子の表面をゲル化剤とよくなじませることができる。乾燥する前の混合品の水分含量は、混合品総重量の約30重量%以上が好ましい。より好ましくは約50重量%以上である。

複合体の具体例について説明すると、木材パルプ、精製リンター、再生セルロース、穀物又は果実由来の植物繊維等のセルロース系素材を酸加水分解、アルカリ酸化分解、酵素分解、スチームエクスプロージョン分解等、あるいはそれらの組み合わせにより解重合処理して平均重合度を30～375程度とし、次いで、機械的なシェアをかけて磨砕後、ゲル化剤を添加して混合後、乾燥することによって得ることができる。また解重合処理したセルロースにゲル化剤を添加後、機械的なシェアをかけて磨砕と混合を同時に行った後、乾燥してもかまわない。また、複合体は、セルロース系素材に化学的処理を施さずに、あるいは弱い化学的な処理を施した後、機械的なシェアをかけ湿式磨砕、あるいは粉碎することによって得ることができる微小繊維状セルロース、あるいは粉末セルロースをゲル化剤と共に水分の存在下で混合し、必要に応じて磨砕した後、乾燥して得られるものであっても良い。

湿式磨砕機械は、系に存在する水分量、セルロースの微細化の程度により自由に選択される。例えば、平均粒径が8  $\mu\text{m}$ 以下の微細セルロースを得るような充分な機械的シェアーをかける場合は、媒体攪拌ミル類、例えば、湿式振動ミル、湿式遊星振動ミル、湿式ボールミル、湿式ロールミル、湿式コボールミル、湿式ビーズミル、湿式ペイントシェーカー等の他、高圧ホモジナイザー等がある。高圧ホモジナイザーとしては、約500  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の高圧で、スラリーを微細オリフィスに導き高流速で対面衝突させるタイプが効果的である。これらのミルを使用した場合の最適磨砕濃度は機種により異なるが、概ね3～15重量%程度の固形分濃度が適している。

また、平均粒径が5～20  $\mu\text{m}$ の微細セルロースを得るような機械的シェアーをかける場合においては、概ね固形分濃度が3～25重量%程度であるスラリー様の系ではコロイドミル、連続式ボールミル、ホモジナイザーなどの磨砕機が使用できるし、それより固形分濃度が高い、概ね20～60重量%程度であるケーキ状のものを磨砕するには、ニーダー、ライカイ機、押出機などが使用できる。



また、微小繊維状セルロースは、セルロース系素材懸濁液を高圧ホモジナイザーで50 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で数回パスして、繊維径を約0.01~1 μmにまでバラバラにすることで得られる。あるいは、セルロース系素材懸濁液を媒体攪拌ミル類で数回処理することにより得られる。

本発明の目的のためには、これらの機種を単独で用いることもできるが、二種以上の機種を組み合わせることも出来る。これらの機種は、種々の用途における粘性要求等により適宜選択すれば良い。

微細セルロースとゲル化剤の混合物の乾燥方法であるが、乾燥される対象物の水分量、状態によって最適な方法を選ぶべきである。例えばスラリー状であれば、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、アルコール沈澱法等が使用できる。また、泥状物、餅様物には、棚段式乾燥法、ベルト乾燥法、流動床乾燥法、真空凍結乾燥法等が挙げられる。乾燥前に混合物を押し出すことで、乾燥を効率的にすることができる。スラリー状であっても、ゲルプレス、スクリュースプレス等でプレスし、固形分濃度を上げた後乾燥することもできる。水中での複合体の溶解性、再分散性を向上させる点からは、スラリー状にして噴霧乾燥する方法が好ましい。乾燥コスト低減の点からは、アルコール沈澱法、プレス法、固形分含量の高い状態で乾燥できる棚段乾燥法、流動床乾燥法が好ましい。乾燥後の水分量の上限は、取り扱い性、経時安定性を考慮すれば、15重量%以下が好ましい。更に好ましくは10重量%以下である。

なお、ドラム乾燥法、棚段式乾燥法、ベルト乾燥法などにより得られた乾燥物は、薄片状、塊状で得られるので、衝撃式粉砕機、ジェットミル粉砕機など適切な方法で粉砕し、40号篩をほぼ全通する程度に粉末化することが好ましい。

本発明の肉製品組成物は、特定の微細化セルロースとゲル化剤からなる複合体である肉製品安定剤を含有するため、離水防止、保水性向上、歩留まり向上、食感向上、白濁性向上等の面で極めて優れた特徴を示す。

本発明の肉製品組成物中の安定剤の含有量は、対象とする肉製品により異なるが、肉製品全重量に対して、一般的には0.01~10重量部程度であることが好ましい。具体的には、例えばハンバーグであれば、0.1~10重量部程度、ハムであれば、0.01~3重量部程度、すり身であれば、0.05~5重量部

程度であることが好ましい。

肉製品組成物の製造方法は定法に従って行う。即ち、ハンバーグを製造する場合は、挽肉、タマネギ、卵、食塩、本発明の肉製品用安定剤（いったん水に溶解させ、ゲル化させてから使用することもできる）をニーダーで練り合わせ、成型、焼成する。ハム、焼き肉（焼き豚、焼き鶏肉等）では、食塩、糖類、蛋白類、リン酸塩、発色剤、保存料、香辛料、本発明の肉製品用安定剤等を、水に分散あるいは溶解させた後、肉中に注入するなどし、続いて加熱、あるいは乾燥等することにより得られる。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

なお、測定は以下のとおり行った。

〈平均粒径、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合〉

(1) サンプルを固形分で $3.0\text{g}$ を、 $80^\circ\text{C}$ の蒸留水を入れたエースホモジナイザー（日本精機製AM-T）に入れ全量を $300\text{g}$ とする。

(2)  $15000\text{rpm}$ で5分間分散する。

(3) 堀場レーザー回折式粒度分布測定装置（LA-500）を用いて粒度分布を測定する。平均粒径は積算体積 $50\%$ の粒径であり、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は体積分布における割合（％）で表す。

〈加熱後の歩留まり〉

加熱後の歩留まりとは、複合体の保水性を表す尺度であり、加熱前の重量に対する製品重量の割合で表される。

ロースハムの場合；

歩留まり（％）＝ハム重量× $100$ ／（豚ロース肉＋注入したピクル液）重量

ハンバーグの場合；

歩留まり（％）＝ハンバーグ重量× $100$ ／分割成型後の重量

〈食感評価〉

実施例、比較例によって得られた製品の食感テストを以下のように実施した。食感テストは喫煙習慣の無い若い女性（ $18$ 歳～ $20$ 歳、平均年齢 $19$ 歳） $15$

人を選び、肉製品を調製した後、これを各々独立したパネルで食味するランダムテスト方式にて実施した。

各パネラーには、

- 1) 「ジューシー感」を感じるか否か、
- 2) 「ザラツキ感」を感じるか否か、
- 3) 「粘着感」を感じるか否か、

の質問がなされ、アンケート方式にて回答が集計された。なお、「ジューシー感」は食べたときに口中に肉汁が広がる感触を、「ザラツキ感」は食べたときに舌の上に残る異物感を、「粘着感」は食べたときに口中に感じる粘りのある重い食感を、それぞれ評価したものである。

この結果を基に、食感を総合的に3段階で評価した。

#### 〔実施例1〕

市販DPパルプを裁断後、7%塩酸中で105℃で20分間加水分解して得られた酸不溶性残渣をろ過、洗浄した後、固形分10%のセルロース分散液を調製した。この加水分解セルロースの平均粒径は25 $\mu$ mであった。このセルロース分散液を媒体攪拌湿式粉碎装置（コトブキ技研工業株式会社製アベックスミル、AM-1型）で、媒体として直径1mm $\phi$ のジルコニアビーズを用いて、攪拌翼回転数1800rpm、セルロース分散液の供給量0.4 $\ell$ /minの条件で、2回通過で粉碎処理を行い、微細セルロースのペースト状物を得た。この微細セルロースの平均粒径は3.1 $\mu$ mで、10 $\mu$ m以上の粒子の割合は2.8%であった。

この微細セルロースと、ヨータ型カラギーナン（雪印食品製）を配当組成がそれぞれ固形分比で40/60となるように攪拌混合し、総固形分濃度が3.0%の分散液を調整した。次に、このスラリー状組成物にエタノールを添加し、沈澱を生成させた。続いて、1昼夜風乾した後、熱風乾燥機で乾燥し、次にハンマミルを用いて粉碎して、複合体Aを得た。複合体Aを水に再分散した時の平均粒径、10 $\mu$ m以上の粒子の割合を表1に示す。

次に、ポリリン酸塩2重量部、食塩5重量部、砂糖3重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.2部、グルタミン酸ナトリウム1重量部、亜硝酸ナトリウム0.05重量部、ラクトアルブミン5重量部、分離大豆蛋白5重量%、複合体A

1 重量部に水を加えて計 100 重量部とした後、攪拌し、ピクル液を作成した。水に溶解しないラクトアルブミン、分離大豆蛋白の沈降がかなり抑制されていた。

続いて、豚ロース肉 100 重量部に、ピクル液 80 重量部をインジェクション法により注入した。肉をタンプリング後、70℃で2時間スモーク、次に80℃で2時間蒸煮を行った後冷却し、ロースハムを得た。

加熱後の歩留まりを表 1 に示す。ハムをスライスし、食したところ、保水性があって、ジューシーな食感であった。食感テストの結果を表 1 に示す。また、ピクル液に含まれる安定剤中の微細セルロースと蛋白が均一に肉中に分散し、均一な白濁状態を示した。

#### 〔実施例 2〕

実施例 1 と同様に、市販 DP パルプを裁断後、7%塩酸中で105℃で20分間加水分解して得られた酸不溶性残渣をろ過、洗浄し、加水分解セルロースのウェットケーキを得た。

次に、この加水分解セルロースと、カップ型カラギーナン（雪印食品製）をそれぞれ固形分比で表 1 の配合組成となるようにして、ニーダーを用いて3時間磨砕混練した。この時、練合状態を見ながら、水分を加えていった。結果として含水率は総重量に対して50～70重量%程度となった。続いて、オーブンで乾燥した後、粉碎して、複合体 B、C、D、E、F を得た。得られた複合体を水に再分散したときの平均粒径と10μm以上の割合を表 2 に示す。

牛肉 28 重量部、豚肉 9 重量部、豚脂 10 重量部、複合体 B～F 3 重量部をチョッパーにかけた後、タマネギ、パン粉、植物性蛋白、調味料等からなる成分を加えて100重量部とした後、混合した。続いて、分割して成型した後、一次焼成して、次に凍結した。その後、解凍後300℃で15分間二次焼成し、調理することでハンバーグを得た。

歩留まり及び食感評価を表 2 に示した。いずれもジューシー感が感じられ、食感も良好であった。

#### 〔実施例 3〕

実施例 1 と同様に、市販 DP パルプを裁断後、7%塩酸中で105℃で20分間加水分解して得られた酸不溶性残渣をろ過、洗浄し、加水分解セルロースのウ

ェットケーキを得た。

次に、この加水分解セルロースと、ゼラチン（新田ゼラチン製）を配合組成がそれぞれ固形分比で50/50として、ニーダーを用いて30分間磨砕混練した。次に、混練物に水を添加し、濃度6%にスラリー化した後、噴霧乾燥して、複合体Gを得た。得られた複合体Gを水に再分散した時、平均粒径は15.5 $\mu$ mで、10 $\mu$ m以上の粒子の割合は62%であった。

サイレントカッターを用いて、スケソウすり身58重量部を荒ずりした後、食塩2重量部、複合体G2重量部を加え、塩ずりを行った。続いて、馬鈴薯でんぶん5重量部、卵白5重量部、砂糖1重量部、みりん1重量部、調味料0.5重量部、氷水25.5重量部を加え、本ずり、成型した後、低温坐りを行った。その後、蒸した後、冷却し、かまぼこを作成した。

複合体を配合していない比較例3（下記）と比較し、白度が向上し、食感も弾力性があり、良好であった。

#### 〔実施例4〕

カッパ型カラギーナンの代わりに、カッパ型半精製カラギーナン（日本カラギーナン工業製）を使用する以外は、実施例2と同様に操作し、微細セルロースとカッパ型半精製カラギーナンが固形分比で表3となるように配合して、複合体K、L、M、N、Oを得た。得られた複合体を水に再分散した時の平均粒径、10 $\mu$ m以上の粒子の割合を表3に示した。

続いて、複合体K～Oを用いて実施例2と同様に操作し、ハンバーグを得た。

歩留まり及び食感評価を表3に示した。いずれもジューシー感が感じられ、食感も良好であった。

#### 〔実施例5〕

実施例1と同様に、市販DPパルプを裁断後、7%塩酸中で105℃で20分間加水分解して得られた酸不溶性残渣をろ過、洗浄し、加水分解セルロースのウエットケースを得た。

次に、この加水分解セルロースと、ヨータ型半精製カラギーナン（日本カラギーナン工業社製）を配合組成がそれぞれ固形分比で50/50として、ニーダーを用いて30分間磨砕混練した。次に、混練物に温水を添加し、濃度4%にスラ

リー化した後、噴霧乾燥して、複合体Pを得た。得られた複合体Pを水に再分散した時、平均粒径は13.4  $\mu\text{m}$ で、10  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は60%であった。

続いて、複合体Pを使用する以外は、実施例3と同様に操作して、かまぼこを得た。

複合体を配合していない比較例3（下記）と比較し、白度が向上し、食感も弾力性があり、良好であった。

#### 〔実施例6〕

実施例1と同様に、市販DPパルプを裁断後、7%塩酸中で105℃で20分間加水分解して得られた酸不溶性残渣をろ過、洗浄し、加水分解セルロースのウェットケーキを得た。

次に、この加水分解セルロースと、実施例2で使用したカップ型カラギーナン及び炭酸カルシウム（白石カルシウム製、単独で測定した時の平均粒径は6.5  $\mu\text{m}$ ）を配合組成がそれぞれ固形分比で40/50/10として、ニーダーを用いて3時間磨砕混練した。次に、混練物をソーメン状に押し出した後、オープンで乾燥後、粉碎して、複合体Tを得た。得られた複合体Tを水に再分散した時の平均粒径、及び10  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合について表1に示した。

次に、複合体T1重量部を用いる以外は、実施例1と同様に操作し、ピクル液、続いてロースハムを得た。

歩留まり及び食感テストの結果については、表1に示した。複合体Tを配合したロースハムは歩留まりも高く、ジューシーな食感を示した。また、ピクル液に含まれる安定剤中の微細セルロース、炭酸カルシウムと蛋白が均一に肉中に分散し、均一な白濁状態を示した。

#### 〔比較例1〕

実施例1と同様に、市販DPパルプを裁断後、7%塩酸中で105℃で20分間加水分解して得られた酸不溶性残渣をろ過、洗浄し、加水分解セルロースのウェットケーキを得た。

次に、この加水分解セルロースに水を加え、濃度15%のスラリーとした後、噴霧乾燥し、結晶セルロースを得た。この結晶セルロースを水に再分散した時の

平均粒径、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合を表1に示した。

実施例1のハムの作成において、複合体Aを使用する代わりに、この結晶セルロースを使用する以外は同様に操作して、ピクル液、続いてロースハムを得た。

加熱後の歩留まり及び食感テストの結果を表1に示した。ハムをスライスし、食したところ、ザラツキ感が感じられた。また、ピクル液中で結晶セルロースと蛋白が沈降しやすいため、肉中での結晶セルロースと蛋白の分散が充分でなく、白っぽいところ、透明なところが点在していた。

〔比較例2〕

実施例2に準じ、表2の配合組成で、複合体H、Iを製造した。得られた複合体を水に再分散した時の平均粒径、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合を表2に示した。続いて、複合体H、Iを用いて、実施例2と同様に調理し、ハンバーグを得た。

歩留まり及び食感テスト結果を表2に示した。複合体Hを用いたハンバーグは粘着感があり、食感が良好ではなかった。また、複合体Iを用いたハンバーグは、歩留まりも低く、食したところ、ジューシー感がなく、口中でもさもさした食感であり、またザラツキ感が感じられた。

〔比較例3〕

複合体Gを用いず、スケソウすり身を60重量部用いる以外は、実施例3と同様に操作し、かまぼこを得た。

〔比較例4〕

ヨータ型カラギーナンの代わりに、ラムダ型カラギーナンを使用し、実施例1と同様にして複合体Jを得た。複合体Jを水に再分散した時の平均粒径、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合を表1に示した。

続いて、実施例1と同様にして、ロースハムを作成した。

加熱後の歩留まり及び食感テスト結果を表1に示した。歩留まりは比較的高かったものの、ハムを食したところ、粘着感が強く、好ましい食感ではなかった。

〔比較例5〕

実施例1と同様に、市販DPバルブを裁断後、7%塩酸中で $105^{\circ}\text{C}$ で20分間加水分解して得られた酸不溶性残渣をろ過、洗浄し、加水分解セルロースのウェットケーキを得た。

次に、この加水分解セルロースとカップ型半精製カラギーナンが固形分比で 60 / 40 となるように水を加え、濃度 4 % のスラリーとした後、噴霧乾燥し、複合体 Q を得た。この複合体 Q を水に再分散したときの平均粒径、10  $\mu$ m 以上の粒子の割合を表 3 に示した。

実施例 2 のハンバーグの作成において、複合体 Q を使用する以外は同様に操作して、ハンバーグを得た。

評価結果を表 3 に示したが、ハンバーグを食したところ、ザラツキが感じられ、食感も充分でなかった。

〔比較例 6〕

実施例 4 に準じ、表 3 の配合組成で、複合体 R、S を製造した。続いて、実施例 4 と同様に調理し、ハンバーグを得た。評価結果を表 3 に示す。

複合体 R を用いたハンバーグは粘着感があり、食感が良好ではなかった。また、複合体 S を用いたハンバーグは、歩留まりも低く、食したところ、ジューシー感がなく、口中でもさもさした食感が感じられた。また、ザラツキ感が感じられた。

〔比較例 7〕

実施例 1 のハムの作成において、複合体 A 1 重量部を使用する代わりに、比較例 1 で作成した結晶セルロースを 0.4 重量部、実施例 1 で使用したヨータ型カラギーナンを 0.6 重量部使用して、ロースハムの作成を行った。

加熱後の歩留まり及び食感テスト結果を表 1 に示した。ハムを食したところ、ザラツキ感が感じられた。また、肉中での結晶セルロースと蛋白の分散が充分でなく、白っぽいところ、透明なところが点在していた。

〔比較例 8〕

実施例 1 のハムの作成において、複合体 A 1 重量部を使用する代わりに、比較例 1 で使用したヨータ型カラギーナンを 1 重量部使用して、ロースハムの作成を行った。

加熱後の歩留まり及び食感テスト結果を表 1 に示した。ハムを食したところ、粘着感が強く感じられ、食感は好ましくなかった。また、肉中での蛋白の分散が充分でなく、透明な部分が多く点在していた。



表 1

	実施例 1	実施例 6	比較例 1	比較例 4	比較例 7	比較例 8
	複合体 A	複合体 T	—	複合体 J	非複合体	—
組成 (重量%)						
微細セルロース	40	40	100	40	40	—
ヨータ型カラギーナン	60	—	—	—	60	100
ラムダ型カラギーナン	—	50	—	—	—	—
ラムダ型カラギーナン	—	—	—	60	—	—
炭酸カルシウム	—	10	—	—	—	—
炭酸水分散後の状態						
複合体平均粒径 (μm)	3.3	6.6	28	3.0	28	—
10 μm 以上の粒子 (%)	4.0	2.4	78	2.5	78	—
ハム評価						
歩留まり (%)	82	80	74	80	78	78
食感評価結果	14	13	1	8	5	8
シェーシ一感を感じた人数 *1	1	3	12	2	11	0
ザラツキ感を感じた人数 *2	1	2	0	11	2	13
粘着感を感じた人数 *3	0	0	2	0	1	0
わからなさと答えた人数	◎	◎	x	x	x	x
食感総合評価						

\*1,\*2,\*3は重複解答有り。

 食感総合評価 ◎:非常に良好  
 O:良好  
 x:不良

表2

	実施例 2					比較例 2	
	複合体 B	複合体 C	複合体 D	複合体 E	複合体 F	複合体 H	複合体 I
組成 (重量%) 微細セルロース カッパ型カラギナン 複合体水分散後の状態 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) 10 $\mu\text{m}$ 以上の粒子 (%)	15 85 7.2 30	25 75 7.7 38	40 60 7.5 35	60 40 7.4 35	85 15 8.2 42	5 95 7.5 35	95 5 9.5 48
ハム評価 歩留まり (%) 食感評価結果 ジュレーン一感を感じた人数 *1 ザラツキ感を感じた人数 *2 粘着感を感じた人数 *3 わかからぬと答えた人数 食感総合評価	80 14 0 2 0 ○	78 15 0 1 0 ◎	75 14 1 1 1 ◎	75 12 1 1 2 ◎	73 10 3 0 3 ○	80 11 0 10 0 x	70 3 1 0 3 x

\*1,\*2,\*3は重複解答有り。

食感総合評価 ◎:非常に良好  
○:良好  
x:不良

表3

	実施例 4					比較例 5		比較例 6	
	複合体K	複合体L	複合体M	複合体N	複合体O	複合体Q	複合体R	複合体S	
組成 (重量%) 微細セルロース カッパ型半精製カラギーナン 複合体水分粒後の状態 複平均粒径 (μm) 10 μm以上の粒子 (%)	15 85 8.6 4.2	25 75 9.4 4.5	40 60 9.2 4.4	60 40 9.8 4.8	85 15 10.2 5.2	60 40 26 80	5 95 7.8 3.7	95 5 11.5 5.6	
ハム評価 歩留まり (%) 食感評価結果 ジューシー感を感じた人数 *1 ザラツキ感を感じた人数 *2 粘着感を感じた人数 *3 わかちがちな食感 食感総合評価	78 14 0 3 0 ○	76 15 0 2 0 ◎	76 15 1 2 0 ◎	75 13 2 1 1 ◎	73 11 3 0 3 ○	73 8 13 2 0 x	78 12 0 11 0 x	68 4 10 2 3 x	

\*1.\*2.\*3は重複評価有り

\*1,\*2,\*3は重複解答有り。

食感総合評価 ◎:非常に良好  
○:良好  
x:不良

### 産業上の利用分野

本発明の肉製品用安定剤は、特定の微細セルロースとゲル化剤を特定の配合比率で含有する複合体であるため、該安定剤を含有する畜肉魚肉等の肉製品は、離水防止、保水性向上、歩留まり向上、食感向上、白濁性向上等の顕著な特徴を有する。

## 請 求 の 範 囲

1. 微細セルロース 10～90 重量%、ゲル化剤 10～90 重量%からなる複合体であって、該複合体を水中で分散したとき、微細セルロースの平均粒径が 20  $\mu\text{m}$  以下で、10  $\mu\text{m}$  以上の留分が 70 % 以下であることを特徴とする食品用安定剤。
2. ゲル化剤がカップ型カラギーナン、及び／またはヨータ型カラギーナン、及び／または半精製カラギーナンであることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の食品用安定剤。
3. 微細セルロース 10～90 重量%、ゲル化剤 10～90 重量%からなる複合体であって、該複合体を水中で分散したとき、微細セルロースの平均粒径が 20  $\mu\text{m}$  以下で、10  $\mu\text{m}$  以上の留分が 70 % 以下であることを特徴とする肉製品用安定剤。
4. ゲル化剤がカップ型カラギーナン、及び／またはヨータ型カラギーナン、及び／または半精製カラギーナンであることを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の肉製品用安定剤。
5. 請求の範囲第 3 項または第 4 項に記載の肉製品用安定剤を含有することを特徴とする肉製品組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03767

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> A23L1/03, A23L1/314, A23L1/325, A23L1/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> A23L1/00-2/40, A23G1/00-9/30, A21D2/00-17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-209567, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), August 31, 1988 (31. 08. 88), Claims; Example 2; Comparative Example 2	1 - 5
A	JP, 57-14771, B2 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), August 31, 1982 (31. 08. 82), Column 1, line 32 to column 5, line 1; Example 2	1 - 5
A	JP, 6-125711, A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), May 10, 1994 (10. 05. 94), Claims	1 - 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
December 3, 1997 (03. 12. 97)

Date of mailing of the international search report  
December 16, 1997 (16. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer  
Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/03767

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> A23L1/03, A23L1/314, A23L1/325, A23L1/48

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> A23L1/00-2/40, A23G1/00-9/30, A21D2/00-17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 63-209567, A (旭化成工業株式会社), 31. 8月. 1988 (31. 08. 88), 特許請求の範囲, 実施例2及び比較例2	1-5
A	JP, 57-14771, B2 (旭化成工業株式会社), 31. 8月. 1982 (31. 08. 82), 第1欄第32行-第5欄第1行, 実施例2	1-5
A	JP, 6-125711, A (第一工業製菓株式会社), 10. 5月. 1994 (10. 05. 94), 特許請求の範囲	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 12. 97

国際調査報告の発送日

16.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植野 浩志

印

4B

2121

電話番号 03-3581-1101 内線 3449